

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-009852

(43)Date of publication of application : 13.01.1989

(51)Int.Cl.

C04B 35/00
H01B 12/00

(21)Application number : 62-164252

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 30.06.1987

(72)Inventor : NAKABAYASHI YUKINOBU
OCHI ATSUSHI
TABUCHI JUNJI
YONEZAWA MASATOMO
UCHIUMI KAZUAKI
MIURA SADAHIKO

(54) PRODUCTION OF SUPERCONDUCTING OXIDE CERAMIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled ceramic having low void content, excellent breaking strength and chemical stability and high superconductive transition temperature and critical current density, by baking a Ba-Y-Cu-O material several times under specific condition.

CONSTITUTION: A Ba-Y-Cu-O material produced by mixing a Ba oxide (e.g. BaCO₃), a Y oxide (e.g. Y₂O₃) and a Cu oxide (e.g. CuO) is calcined twice or more at 850W1,050° C in an atmosphere having an oxygen partial pressure of ≥0.2atm. An oxide superconducting ceramic having high sintered density and high ratio of superconducting phase can be produced by this process without generating CO₂ gas.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭64-9852

⑮ Int. Cl.⁴

C 04 B 35/00
H 01 B 12/00

識別記号

Z A A
Z A A

庁内整理番号

7412-4G
7227-5E

⑰ 公開 昭和64年(1989)1月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑱ 発明の名称 酸化物超伝導体セラミックスの製造方法

⑲ 特 願 昭62-164252

⑳ 出 願 昭62(1987)6月30日

㉑ 発 明 者	中 林	幸 信	東京都港区芝5丁目33番1号	日本電気株式会社内
㉒ 発 明 者	越 智	篤 篤	東京都港区芝5丁目33番1号	日本電気株式会社内
㉓ 発 明 者	田 淵	順 次	東京都港区芝5丁目33番1号	日本電気株式会社内
㉔ 発 明 者	米 沢	正 智	東京都港区芝5丁目33番1号	日本電気株式会社内
㉕ 発 明 者	内 海	和 明	東京都港区芝5丁目33番1号	日本電気株式会社内
㉖ 発 明 者	三 浦	貞 彦	東京都港区芝5丁目33番1号	日本電気株式会社内
㉗ 出 願 人	日本電気株式会社			東京都港区芝5丁目33番1号
㉘ 代 理 人	弁理士 内 原 晋			

明 細 書

発 明 の 名 称

酸化物超伝導体セラミックスの製造方法

特 許 請 求 の 範 囲

Y-Ba-Cu-O系酸化物超伝導体の製造方法において、850℃から1050℃の温度で酸素分圧 0.2気圧以上の雰囲気中で2回以上焼成することを特徴とする酸化物超伝導体の製造方法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は、各種の超伝導応用装置や超伝導素子等に使用される、酸化物超伝導材料の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

超伝導材料としては、従来元素金属超伝導材料、化合物超伝導材料、合金超伝導材料などの各材料が知られている。超伝導材料は、ジョセフソン素子などのエレクトロデバイスや超伝導コイル等を作るために用いられ、特にジョセフソン素子

は、ジョセフソン接合の高感度性、高速性、低雑音性を利用したSQUIDその他の精密計測への応用や電子計算機への応用、また完全反磁性を利用した磁気シールドへの応用が期待されている。

ところで、超伝導材料の超伝導転移温度TCは、一般に高いものがよい。そのため従来からTCの高い材料の開発が進められており、最近、La-Sr-Cu-O系の材料でTCが40Kの材料が報告され、さらにBa-Y-Cu-O系においてTCが90K前後の物が相次いで報告されている。Ba-Y-Cu-O系では、TCが液体窒素の沸点(77K)よりも高くなったことにより、実用材料としての期待が大きくなっている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら実用材料として考えると、単にTCが高いだけでなく、材料の中で超伝導になっている相の割合が重要である。抵抗率のみで測定を行うと、超伝導に転移した相が材料中で直列に接続すると、これによって抵抗は実質的に零になり、オフセットのTCを示すことになる。しかし

この場合は超伝導状態のまま流せる電流値(臨界電流値)が小さくなるなどの問題が生じる。また、材料中に空孔が多く存在しても同じ問題を生ずる。材料中で超伝導状態に移した相の体積比は、材料の交流誘電率を測定することにより求められ、材料中の空孔の割合は、材料の密度と格子定数から求めた理想密度は比較することにより得られる。

実用的には、この様な方法で求めた超伝導相の割合が理想的には100%になることが望まれる。

さらには材料中の空孔が多く存在する場合、材料の強度という面からみても容易に破壊しやすく、さらには大気との接触面積が広いため大気中の水分などとの反応性が激しくなる。このことは、材料の安定性という面からみて不利であり、やはり高密度な材料が望まれる。

そこで本発明の目的は、安定して高い密度と、高い超伝導相の割合を示すような材料の製造方法を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

的に製造することが出来る。これは、1回目の焼成で、原料の炭酸バリウムが分解し発生した炭酸ガスは材料の焼結がまだ進んでいないため原料粒子間から空中に放出される。その後材料の温度を一旦下げることにより材料中に熱歪を与える。その結果、生成する物質は自由エネルギーの高い易焼結性な状態になる。また、生成物内では粒子同士がより密に圧着されているため、予焼時よりもより低温度で反応が進む。そのため2回目の焼成では炭酸ガスの発生もなく、かつ容易に高密度で超伝導単一相である物質が生成すると考えられる。

(実施例)

以下実施例により、本発明を具体的に説明する。

出発原料として、純度99.9%以上の炭酸バリウム(BaCO_3)、酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化第二銅(CuO)を使用し、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の組成になるように各々秤量する。次に秤量した原料をボールミル中で湿式混合した後、850～950℃の間の一

すなわち、本発明によれば Ba-Y-Cu-O 系の超伝導体組成物の製造工程において、原料粉末を混合した後に予焼を行い、さらに酸素分圧0.2気圧以上の雰囲気中で650℃～1050℃の温度で2回以上焼成を行うことにより超伝導相の割合が高くかつ材料密度の高い材料を製造することが出来る。

(作用)

炭化物超伝導材料、特に Ba-Y-Cu-O 系の材料において出発原料となる炭酸バリウムの分解温度は炭酸バリウム単体では1200℃以上と高いため900℃程度の温度では予焼後も未反応の炭酸バリウムが残りその結果焼成時に炭酸ガスを発生し、焼成後も材料中に空孔が残り、材料密度が高くない。しかしながら予焼温度を950℃程度まで上げると予焼時に粒成長を起こし、焼結性が損なわれる。また950℃予焼でも炭酸バリウムは残留している。本発明は、これらの現象を見いだしたことにより完成した。

本発明に係る超伝導材料の製造方法は、高い超伝導相の割合を持ち、かつ密度の高い材料を安定

定の温度で空気中で予焼を行う。今回は900℃、12Hの条件で行なった。この粉末を乳鉢を用いて粉碎し、有機バインダーをいれて、整粒後プレスし、直径30mm、厚さ10mmの円盤を作成した。さらにこの円盤を所定の酸素分圧、温度中で2回以上焼成した。なお焼成の際の保持時間は毎回4時間とした。その結果を第1表に示す。なお表中の1, 2, 3, 7は本発明の範囲外の参考例である。

(以下余白)

第 1 表

№	予焼条件	焼成条件	焼成密度 (g/cm ³)	理論密度比 (%)	臨界電流密度 (77K)
1	900°C 12h	900°C 4h	3.316	52.4	0 A/cm ²
2	900°C 12h	950°C 4h	4.442	78.2	0 A/cm ²
3	900°C 12h	830°C 4h 900°C	3.461	54.7	0 A/cm ²
4	900°C 12h	850°C 4h 925°C	5.075	88.2	40 A/cm ²
5	900°C 12h	850°C 4h 950°C	5.538	87.4	90 A/cm ²
6	900°C 12h	850°C 4h 1000°C	5.929	93.7	150 A/cm ²
7	900°C 12h	900°C 4h 950°C	5.714	90.3	140 A/cm ²
8	900°C 12h	900°C 4h 1000°C	6.060	95.9	280 A/cm ²
9	900°C 12h	900°C 4h 1010°C	6.085	96.2	220 A/cm ²
10	900°C 12h	900°C 4h 1070°C	溶融		
11	900°C 12h	950°C 4h 1000°C	5.087	88.4	20 A/cm ²
12	900°C 12h	950°C 4h 1020°C	5.207	82.3	30 A/cm ²
13	900°C 12h	950°C 4h 1050°C	5.228	82.5	5 A/cm ²
14	900°C 12h	850°C 4h 1000°C 1020°C	6.087	96.3	230 A/cm ²

回目の焼成温度は、850度から 950度であり、2 回目の焼成温度は、900度より高く1050度以下が望ましい。

(発明の効果)

以上詳細に説明したように、本発明による超伝導材料の製造方法を用いれば、高い超伝導転移温度を有し、かつ焼結密度が高く超伝導相の割合の非常に高く臨界電流密度も高い超伝導材料を容易に合成することが出来る。

さらに本製造方法を用いて製造した材料は、材料中の空孔が少ないため破壊強度や科学的安定性が高いことを特徴として持つ。

代理人 弁理士 内原 晋

この焼結体を約 1 mm 巾に切り出し、低抗率、臨界電流、交流帯磁率の測定用サンプルとした。低抗率、臨界電流の測定は直流四端子法によって行った。電極は金を DCS パック法により形成し、銀ペーストによってリード線を固定した。臨界電流密度は液体窒素中に浸した試料に直流電源より定電流を流し、試料に発生する電圧が 1 マイクロボルトになった電流値から求めた。交流帯磁率の測定は、コイル中にサンプルをいれコイルのリアクタンスを測定することにより行った。超伝導相の体積比の校正は同体積同形状の鉛の 4.2 K におけるリアクタンスの変化を 100% として行った。これらの測定は室温から液体ヘリウム温度 (4.2 K) まで行った。その結果交流帯磁率の測定からは、何れの実施例においても 77 K ではほぼ 100% 超伝導相に転移することが確認された。1 回焼成した試料に対して 2 回焼成した試料の方が、焼成後の密度についても、臨界電流密度についても向上することが確認された。2 回目以降の焼成はその前の焼成の温度より高いことが望ましく、また、1